

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 63.279

N° 1.481.495

Classification internationale :

F 25 j

Utilisation de véhicules de froid pour la liquéfaction et la revaporisation de gaz.

Société dite : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 27 mai 1966, à 15^h 7^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 avril 1967.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 20 du 19 mai 1967.)**(3 demandes de brevets déposées aux Pays-Bas les 31 mai 1965, sous le n° 65-06.843, 21 octobre 1965, sous le n° 65-12.260 et 5 novembre 1965, sous le n° 65-14.359, au nom de la demanderesse.)*

La présente invention concerne l'utilisation de véhicules de froid dans la liquéfaction et la revaporisation de gaz, en particulier du méthane ou du gaz naturel.

Elle concerne plus particulièrement une telle utilisation de véhicules de froid dans le transport de gaz ou pour faire face aux pointes de consommation.

Pour réduire les frais de refroidissement et de liquéfaction des gaz dans le transport des gaz à l'état liquéfié, on connaît un procédé dans lequel :

a. A un point de production, le gaz est liquéfié par refroidissement et il est introduit à l'état liquéfié dans un réservoir;

b. Le réservoir ainsi rempli est transporté à un point de consommation;

c. Au point de consommation, le gaz liquéfié est revaporisé par échange de chaleur avec un véhicule de froid;

d. Le véhicule de froid refroidi comme résultat de l'opération décrite sous c est introduit dans un réservoir;

e. Le réservoir rempli du véhicule de froid refroidi comme décrit sous d est transporté au point de production;

f. Au point de production, le gaz est refroidi comme spécifié au temps a par échange de chaleur avec le véhicule de froid arrivé comme spécifié sous e.

Dans le procédé mentionné ci-dessus, le froid est ainsi ramené du point de consommation au point de production au moyen d'un véhicule de froid. A ce propos, il y a lieu de noter que par point de production on veut dire l'endroit où le gaz est liquéfié pour expédition, tandis que par point de consommation on désigne l'endroit où le gaz liquéfié est transformé, quand il arrive, à l'état gazeux pour consommation.

7 210326 7 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

Comme on l'a mentionné, le véhicule de froid peut être utilisé aussi dans le stockage de gaz, comme par exemple le gaz naturel ou le méthane, en vue de faire face aux pointes de consommation. Durant les périodes de faible demande en gaz naturel ou en méthane, le gaz peut être liquéfié par échange de chaleur avec le véhicule de froid refroidi. Le méthane ou le gaz naturel ainsi liquéfié peut être conservé ensuite dans des réservoirs calorifugés convenables et, durant les périodes de demande importante en gaz naturel ou en méthane, le méthane ou gaz naturel liquéfié est revaporisé par échange de chaleur avec le véhicule de froid « réchauffé » de manière que le véhicule de froid soit refroidi. Le véhicule de froid refroidi est ensuite conservé temporairement dans des réservoirs calorifugés convenables jusqu'à ce qu'une période de faible demande en gaz naturel ou en méthane arrive de nouveau. Le véhicule de froid refroidi est alors utilisé de nouveau pour liquéfier une certaine quantité de méthane ou de gaz naturel qui est conservé temporairement jusqu'à ce que la demande en gaz naturel ou en méthane augmente de nouveau.

Il est évidemment souhaitable que le véhicule de froid soit capable d'absorber une grande quantité de froid par unité de volume, de façon que la capacité de réservoir nécessaire pour stocker ou transporter le véhicule de froid puisse être petite. Dans ce but, le véhicule de froid doit posséder notamment une chaleur spécifique relativement élevée et une densité relativement forte.

Selon l'invention, il est proposé d'utiliser dans le procédé de transport ci-dessus, ou en vue de faire face aux pointes de consommation, un véhicule de froid qui est caractérisé en ce qu'il comprend un liquide porteur ne se solidifiant pas durant le processus d'échange de chaleur et ayant un point d'ébul-



lition au-dessus de la température ambiante, à cette température ou juste au-dessous, et contenant des particules d'une substance qui, durant le processus d'échange de chaleur, subit un changement de phase.

Dans un mode de mise en œuvre convenable de l'invention, la substance des particules est d'une nature telle que, durant le processus d'échange de chaleur, elle fond ou se solidifie entièrement ou partiellement, cette substance ayant un point d'ébullition au-dessus de la température ambiante, à cette température ou juste au-dessous.

Le liquide des particules, qui peut être dispersé dans le liquide porteur, se solidifie au refroidissement, de sorte que sa chaleur de fusion s'ajoute à la chaleur spécifique du véhicule de froid. Par conséquent, l'effet sera d'autant plus important qu'une plus grande quantité de liquide se solidifie.

Durant la solidification du liquide des particules, la température du véhicule de froid reste constante. Il y a alors un transfert de chaleur du véhicule de froid au gaz liquéfié qui est revaporisé, sans un abaissement simultané de la température du véhicule de froid. Ceci est favorable à une grande vitesse de la transmission de chaleur.

Naturellement, les avantages mentionnés ci-dessus existent aussi quand le véhicule de froid à l'état froid est chauffé par échange de chaleur avec le gaz afin de refroidir le gaz pour liquéfaction.

On obtient un effet important si la substance des particules du véhicule de froid consiste en eau. L'eau a une chaleur de fusion élevée et une forte densité.

On obtient un effet encore plus favorable si la substance des particules du véhicule de froid consiste en eau contenant un agent abaissant le point de congélation. Comme résultat, l'intervalle de température dans lequel la substance des particules reste liquide est élargi. Ceci est avantageux pour augmenter la chaleur spécifique du véhicule de froid, car la chaleur spécifique des particules à l'état liquide est supérieure à celle des particules à l'état solide.

Des agents convenables d'abaissement du point de congélation sont l'ammoniac, l'acide chlorhydrique, un alcool, un mélange d'alcools, un glycol, un mélange de glycols.

Par des moyens en eux-mêmes connus, le véhicule de froid peut être transformé en une émulsion stable. Après solidification des particules dispersées, une suspension est formée. Une émulsion ou suspension convenable peut être obtenue aussi par agitation, par exemple au moyen d'un jet de liquide ou à l'aide de moyens mécaniques.

Il est possible aussi d'utiliser un véhicule de froid dans lequel les particules contiennent aussi une matière solide capable d'adsorber ou d'absorber le liquide des particules. On peut utiliser à cet effet le gel de silice. A l'aide de moyens connus, un

véhicule de froid hétérogène de ce type peut être transformé en une suspension stable.

Plusieurs liquides sont utilisables comme liquide porteur pour le véhicule de froid. Un liquide utilisable est par exemple l'isopentane. Il est possible aussi de choisir comme liquide porteur un liquide contenant un agent abaissant le point de congélation. A ce propos, les mélanges eutectiques de 88 % d'isopentane et 12 % de pentane normal ou 85 % d'isopentane et 15 % d'isohexane sont intéressants en raison de leur bas point de fusion.

On a trouvé que le véhicule de froid est encore pompable si les particules dispersées ne contiennent pas plus de 50 % de liquide par rapport au volume total du véhicule de froid.

Le gaz peut être liquéfié et transporté dans un réservoir sous une pression de 1 atmosphère, mais dans beaucoup de cas il peut être souhaitable d'utiliser une pression plus élevée.

Durant la liquéfaction du gaz, le véhicule de froid refroidi est réchauffé, par exemple à la température ambiante. Si on le désire, le véhicule de froid réchauffé peut être utilisé au point de production, par exemple dans l'industrie chimique. Il est possible aussi que le véhicule de froid réchauffé soit introduit dans un réservoir et qu'il soit transporté ainsi au point de consommation. En général, ce transport sera effectué sous une pression de 1 atmosphère, mais il est possible aussi d'utiliser une pression plus élevée.

Dans beaucoup de cas, le véhicule de froid refroidi peut être transporté du point de consommation au point de production dans le même réservoir qui a servi à transporter le gaz liquéfié dans la direction opposée. Un avantage de ceci est que le réservoir reste toujours à l'état froid. En raison de la chaleur spécifique élevée et de la masse spécifique généralement élevée du véhicule de froid selon l'invention, le réservoir qui a été utilisé pour le transport du gaz liquéfié est en général assez grand pour le transport du véhicule de froid dans la direction opposée.

Selon un autre mode de mise en œuvre très intéressant de l'invention, on utilise un véhicule de froid dans lequel la substance des particules est d'une nature telle que, durant le processus d'échange de chaleur, cette substance présente une ou plusieurs transitions entre la phase solide, la phase liquide ou la phase vapeur.

De cette manière, une contribution importante à la capacité calorifique du véhicule de froid est formée par la chaleur de vaporisation ou la chaleur de condensation de la substance des particules. A ce propos, il y a lieu de noter que la chaleur de vaporisation et la chaleur de condensation d'une substance sont toujours supérieures à la chaleur de fusion et à la chaleur de solidification. Pourtant, les effets thermiques mentionnés en dernier lieu peu-

vent être utilisés aussi en abaissant la température du véhicule de froid durant le refroidissement à un niveau suffisamment bas. Cette substance passe de la phase vapeur à la phase liquide, puis à la phase solide. Le refroidissement peut être poussé à un point tel, si on le désire, que le liquide porteur du véhicule de froid se solidifie aussi partiellement.

Durant une transition de phase de la substance des particules, la température du véhicule de froid reste constante. De la chaleur se transmet alors du véhicule de froid au gaz liquéfié qui est revaporisé, ou de la chaleur se transmet du gaz qui est liquéfié au véhicule de froid sans en même temps un abaissement ou une élévation de la température du véhicule de froid. Ceci est favorable en ce qui concerne une grande vitesse de transmission de la chaleur. La température à laquelle la substance des particules présente une transition de phase dépend naturellement, dans le premier cas, de la nature de cette substance. De plus, on peut ajouter à cette substance une matière pour abaisser la température de la transition de phase. Comme résultat, on obtient plus de liberté en ce qui concerne le mode de mise en œuvre du procédé.

Dans un mode de mise en œuvre convenable, la substance des particules consiste en anhydride carbonique. Pour la sublimation de l'anhydride carbonique, il faut environ 135 calories par gramme, ce qui est déjà considérablement plus que la chaleur de fusion de l'eau (environ 80 calories par gramme), de sorte qu'une quantité considérablement plus grande de gaz peut être liquéfiée avec une quantité déterminée en poids d'un véhicule de froid comprenant un liquide porteur contenant des particules d'anhydride carbonique solide qu'avec la même quantité en poids d'un véhicule de froid comprenant un liquide porteur contenant plutôt des particules de glace. Le rapport entre la quantité de charge utile, c'est-à-dire la quantité de méthane liquéfié ou de gaz naturel liquéfié, et la quantité de véhicule de froid devient alors plus favorable.

Ce rapport devient plus favorable encore si le véhicule de froid comprend un liquide porteur contenant des particules d'ammoniac. En effet, le passage de l'ammoniac solide à l'état de vapeur exige environ 400 calories par gramme.

Une substance utilisable pour addition à la substance des particules est le méthane.

En raison du bas prix de l'anhydride carbonique, il peut être justifié économiquement que l'anhydride carbonique, qui durant la liquéfaction du gaz passe à l'état de vapeur, soit déchargé à l'atmosphère. Dans ce cas, une nouvelle quantité d'anhydride carbonique devra être utilisée chaque fois au point de consommation.

Il est possible aussi, toutefois, que l'anhydride carbonique, qui passe à l'état de vapeur, soit fixé de manière qu'il puisse être facilement décomposé

de nouveau. L'anhydride carbonique fixé peut alors être utilisé pour diverses applications. L'anhydride carbonique fixé peut être conservé ou être transporté au point de consommation de manière que, après libération, il puisse être utilisé de nouveau comme substance des particules dans le véhicule de froid. Des composés utilisables pour fixer l'anhydride carbonique sont par exemple des bicarbonates ou le carbonate d'ammonium. On peut les décomposer à l'aide d'une petite quantité de chaleur. Il est avantageux que l'ammoniac, qui durant le refroidissement et la liquéfaction du gaz passe à l'état de vapeur, soit fixé en formant un composé susceptible d'être facilement décomposé de nouveau. Une manière convenable de fixer l'ammoniac consiste à recueillir dans l'eau l'ammoniac libéré. L'ammoniac fixé peut être conservé ou être transporté au point de consommation de manière que, après libération, il puisse être utilisé de nouveau comme substance des particules dans le véhicule de froid. L'ammoniac est intéressant et peut par exemple servir à la fabrication d'engrais au voisinage du point de production du méthane ou du gaz naturel.

La vapeur qui forme la substance des particules du véhicule de froid à l'état refroidi doit former avec le liquide porteur un système hétérogène au point de consommation. Un procédé utilisable pour obtenir ce résultat est un procédé selon lequel durant l'échange de chaleur avec le gaz liquéfié qui est revaporisé, d'abord le liquide porteur du véhicule de froid est refroidi, et ensuite la substance qui doit former les particules est introduite à l'état de vapeur dans le liquide porteur, de façon que cette substance passe de la phase vapeur dans la phase liquide ou dans la phase solide et qu'il se forme une émulsion ou une suspension. La température du liquide porteur du véhicule de froid sera en général si basse, durant l'introduction à l'état de vapeur de la substance qui doit former les particules, qu'une condensation ou une solidification de cette vapeur se produira immédiatement. L'introduction de cette vapeur dans le liquide porteur pour s'effectuer par exemple en injectant la vapeur dans le liquide porteur par un ou plusieurs orifices étroits et sous pression. Egalement, la vapeur peut déjà être refroidie à l'avance par échange de chaleur avec le gaz naturel ou le méthane qui se vaporise.

Divers liquides peuvent être utilisés pour le liquide porteur du véhicule de froid. Un exemple est l'isopentane. Il est possible aussi de choisir un liquide contenant un agent abaissant le point de congélation. A ce propos, les mélanges eutectiques consistant en 88 % d'isopentane et 12 % de pentane normal ou 85 % d'isopentane et 15 % d'isohexane sont intéressants en raison de leurs bas points de fusion.

Dans la liquéfaction des gaz, comme le gaz natu-

rel ou le méthane, il se produit une élévation de la température du véhicule de froid, par exemple à la température ambiante. Si on le désire, le véhicule de froid chauffé peut être utilisé sur place, par exemple dans l'industrie chimique. Il est possible aussi que les constituants du véhicule de froid soient conduits à un ou plusieurs réservoirs et transportés ainsi au point de consommation.

Le véhicule de froid refroidi peut être transporté du point de consommation au point de production dans le même réservoir ayant servi à transporter le gaz liquéfié du point de production au point de consommation. Ceci présente l'avantage que le réservoir reste toujours froid. En raison de la chaleur spécifique élevée du véhicule de froid selon l'invention, le réservoir qui a été utilisé pour le transport du gaz liquéfié est plus que suffisant pour le transport du véhicule de froid dans la direction opposée.

Les réservoirs pour le transport du gaz liquéfié et/ou du véhicule de froid peuvent être incorporés dans un navire, un wagon, un camion ou un autre moyen de transport quelconque ou faire partie d'un tel moyen de transport.

Le procédé selon la présente invention peut être utilisé pour le transport du gaz naturel, du méthane, de l'éthane, du propane, du butane ou d'autres gaz ou pour faire face aux pointes de consommation concernant ces gaz.

Dans le refroidissement d'un véhicule de froid comprenant le liquide porteur dans lequel les particules de la substance sont présentes, il est souhaitable que ces particules soient uniformément dispersées dans le liquide porteur. Si ce véhicule de froid est préparé longtemps avant le refroidissement du véhicule de froid et si la substance des particules est à l'état liquide, l'addition d'un émulsifiant sera nécessaire pour la stabilisation de la dispersion. Cette addition d'un émulsifiant peut présenter l'inconvénient que la viscosité du véhicule de froid augmente, en particulier aux basses températures.

Si la substance des particules a une forte pression de vapeur ou se trouve dans la phase vapeur, alors un liquide porteur contenant une quantité suffisante de la substance dispersée ne se formera que sous pression élevée et/ou avec agitation énergique.

Il est donc proposé de préparer la dispersion ci-dessus à un moment spécial et d'une manière spéciale, à savoir en refroidissant le liquide porteur en le faisant passer en échange de chaleur avec le gaz liquéfié qui est revaporisé et en ajoutant la substance au liquide porteur refroidi. On assure ainsi qu'il s'écoule seulement un laps de temps relativement court entre la formation de la dispersion et la transition de phase de la substance des particules dans la dispersion. En conséquence, le risque de coalescence des particules liquides dispersées est

faible, et donc on n'aura besoin que d'une très petite quantité d'émulsifiant, n'ayant pas d'influence défavorable sur la viscosité du véhicule de froid.

Si la substance des particules est un liquide ayant une pression de vapeur élevée, alors quand cette substance à l'état liquide est mise en contact avec le liquide porteur refroidi, la pression de vapeur de cette substance sera considérablement réduite, de sorte que les troubles résultant de la formation de vapeur seront moindres.

Dans un mode de mise en œuvre convenable du procédé mentionné en dernier lieu, la substance est ajoutée au liquide porteur au moment où le liquide porteur a été refroidi à une température égale ou inférieure à la température à laquelle la substance peut, dans les conditions existantes, passer à l'état liquide. Alors, si la substance est à l'état de vapeur, elle se condensera plus facilement lors de sa mise en contact avec le liquide porteur refroidi.

Dans un autre mode de mise en œuvre convenable la substance est ajoutée au liquide porteur au moment où le liquide porteur a été refroidi à une température égale ou inférieure à la température à laquelle la substance peut, dans les conditions existantes, passer à l'état solide. Comme résultat, les particules formées ne seront guère à l'état liquide, de sorte que, même quand on utilise une substance corrosive, le véhicule de froid formé n'aura pas de propriétés corrosives, et par conséquent l'appareil d'échange de chaleur utilisé peut être formé d'une manière satisfaisant seulement à des exigences peu sévères en ce qui concerne la résistance chimique. Dans ce cas, l'utilisation d'émulsifiants n'est pas nécessaire.

Si on le désire, il est possible de refroidir à l'avance la substance des particules, avant son addition au liquide porteur refroidi. De cette manière, les vapeurs peuvent être transformées d'abord à l'état liquide ou solide et être ajoutées ensuite au liquide porteur refroidi.

Durant l'échauffement du véhicule de froid refroidi quand on le fait passer en échange de chaleur avec un gaz à liquéfier, par exemple le gaz naturel ou le méthane, il est possible de séparer la substance des particules dispersée dans le liquide porteur du liquide porteur dès que la substance n'est plus à l'état solide. De cette manière, il est possible de conserver la substance et le liquide porteur chacun dans des réservoirs séparés, qui peuvent être transportés au point de consommation. Ceci est avantageux si la substance est corrosive et si le liquide porteur n'est pas corrosif, car dans ce cas seul le réservoir dans lequel la substance est conservée ou transportée doit être en une matière résistant aux produits chimiques, tandis que le réservoir du liquide porteur peut être en une matière ayant une faible résistance aux produits chimiques.

Les exigences en ce qui concerne le point d'ébullition de la substance des particules dans le liquide porteur du véhicule de froid limitent le choix de cette substance. De plus, des précautions doivent être prises contre les substances d'une nature corrosive, parce que les particules dispersées viennent en contact avec les parois des réservoirs, des canalisations et des échangeurs de chaleur.

En conséquence, dans un mode de réalisation convenable du véhicule de froid selon l'invention, certaines au moins des particules de la substance subissant un changement de phase durant le processus d'échange de chaleur sont enfermées chacune à l'intérieur d'une paroi.

Dans le processus d'échange de chaleur entre le véhicule de froid et le gaz, un flux de chaleur se produit dans le véhicule de froid entre le liquide porteur et la substance des particules, flux de chaleur qui passe à travers les parois entourant la substance des particules. Ceci implique que la substance des particules présente des transitions de phases. La chaleur latente ainsi absorbée ou libérée contribue beaucoup à une augmentation de la chaleur spécifique du véhicule de froid. Durant les transitions de phases, il n'y aura que peu ou pas du tout de variation de la température du liquide porteur, ce qui est favorable à une transmission rapide de la chaleur.

Comme la substance des particules qui absorbe ou libère la chaleur latente est présente dans des espaces fermés, cette substance ne peut pas venir en contact avec les parois des réservoirs, des échangeurs de chaleur ou des autres appareils. De plus, toute vapeur pouvant s'être formée restera emprisonnée dans ces espaces limités, de sorte qu'il ne se produira pas de pertes de vaporisation. Ceci entraîne un haut degré d'indépendance corrosives de la substance des particules. Le degré de cette indépendance peut être réglé par le choix des propriétés mécaniques des parois dans lesquelles les particules sont enfermées et par leur résistance chimique.

La vitesse de la transmission de chaleur entre le gaz à liquéfier ou à revaporiser et le véhicule de froid est déterminée en partie par la vitesse de la transmission de chaleur à travers les parois des particules. Les dimensions de ces parois ainsi que leur forme peuvent être adaptées aux exigences à satisfaire à ce propos. Un très grand nombre de modes de réalisation sont évidemment possibles. Par exemple, on peut utiliser un grand nombre d'objets creux entassés dans un réservoir de façon qu'un bon contact avec le liquide porteur pompable soit possible.

Il peut être avantageux d'utiliser pour les particules deux substances différentes ou plus, par exemple un mélange d'eau et d'ammoniac d'une part et le toluène d'autre part, qui chacun à une température différente peuvent absorber ou libérer

la chaleur latente, de sorte qu'il est possible que l'échange de chaleur avec le gaz à liquéfier ou à revaporiser se produise à divers niveaux de température constante ou à peu près constante. Ces substances différentes peuvent être enfermées ensemble dans une seule ou dans des parois. Toutefois, il est possible aussi qu'une seule ou plusieurs de ces substances ou des combinaisons de ces substances soient enfermées chacune dans des parois de manière qu'elles soient séparées les unes des autres et aussi du liquide porteur. Ceci peut être avantageux, par exemple, si ces substances réagissent entre elles physiquement ou chimiquement.

Enfin, il est possible d'utiliser pour le véhicule de froid au moins deux réservoirs, qui peuvent contenir chacun, en plus du véhicule de froid, l'une des substances. Les contenus de ces réservoirs peuvent alors être soumis séparément à l'échange de chaleur avec le gaz à liquéfier ou à revaporiser, par exemple à des niveaux différents de température.

Les parois qui entourent la substance ou les substances des particules peuvent être en un métal ayant une conductibilité élevée, par exemple l'aluminium. Ceci favorise une transmission rapide de la chaleur. Il est possible aussi que ces parois soient formées d'un polymère, par exemple un polyéthylène haute pression. Cette matière présente l'avantage de posséder une résistance chimique élevée.

Les parois des particules peuvent consister aussi en deux matières différentes ou plus, par exemple plusieurs couches de matières différentes, ou en une matière revêtue ou une matière contenant des éléments de renforcement d'une autre matière; ceci peut être important quand les exigences concernant par exemple l'étanchéité, la résistance mécanique et la résistance chimique ne peuvent pas être satisfaites par une seule matière sans utilisation d'une épaisseur de paroi excessive pour la transmission de la chaleur. Ainsi, par exemple, on peut utiliser pour obtenir une paroi étanche un polymère ayant une résistance chimique élevée, tandis que la résistance mécanique est accrue à l'aide d'une couche de tôle. Souvent, il suffit que la matière servant à donner de la rigidité consiste en une grille ou une toile métallique.

La substance des particules peut être contenue dans des capsules. Les capsules permettent d'obtenir un rapport favorable entre l'épaisseur de la paroi et la résistance mécanique de la paroi; elles peuvent être distribuées uniformément dans le volume d'un réservoir, tandis que l'on peut aussi obtenir ici un fort tassement dans des réservoirs qui sont de forme irrégulière ou qui sont munis à l'intérieur d'éléments de renforcement. Elles peuvent aussi être mises en suspension dans le liquide porteur et être introduites dans le réservoir à l'état de suspension.

Durant le processus d'échange de chaleur entre le véhicule de froid et le gaz à liquéfier ou à revapori-

ser, le liquide porteur peut circuler entre le gaz et la substance des particules qui sont enfermées dans les parois et peut être soumis alternativement à un échange de chaleur avec ces matières. Dans ce cas, le liquide porteur peut venir en contact avec le gaz à des niveaux différents de température et, si on utilise plus d'un réservoir, entrer en échange de chaleur avec les particules à des niveaux différents de température.

Si la substance des particules est contenue dans des capsules, les capsules peuvent être en suspension dans le liquide porteur durant le processus d'échange de chaleur entre le véhicule de froid et le gaz à liquéfier ou à revaporiser. Dans ce cas, le véhicule de froid refroidi peut aussi être transporté du point de consommation au point de production dans un réservoir dans lequel le gaz liquéfié a été transporté au point de consommation. L'avantage de ceci est que le réservoir reste toujours froid.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un procédé de transport d'un gaz, en particulier le méthane ou du gaz naturel, à l'état liquéfié, selon lequel :

a. A un point de production, le gaz est liquéfié par refroidissement et est introduit à l'état liquéfié dans un réservoir;

b. Le réservoir ainsi rempli est transporté à un point de consommation;

c. Au point de consommation, le gaz liquéfié est revaporisé en étant mis en échange de chaleur avec un véhicule de froid;

d. Le véhicule de froid refroidi comme résultat de l'opération décrite sous c est introduit dans un réservoir;

e. Le réservoir, rempli du véhicule de froid refroidi comme décrit sous d est transporté au point de production;

f. Au point de production, le gaz est refroidi comme spécifié au temps a par échange de chaleur avec le véhicule de froid arrivé comme spécifié sous e, le véhicule de froid utilisé étant caractérisé par un liquide porteur ne se solidifiant pas durant le processus d'échange de chaleur et ayant un point d'ébullition au-dessus de la température ambiante, à cette température ou juste au-dessous, et contenant des particules d'une substance qui, durant le processus d'échange de chaleur, subit un changement de phase.

2° Un procédé pour liquéfier un gaz, en particulier le méthane ou le gaz naturel, par échange de chaleur entre le gaz et un véhicule de froid refroidi, ce véhicule de froid étant caractérisé par un liquide porteur ne se solidifiant pas durant le processus d'échange de chaleur et ayant un point d'ébullition au-dessus de la température ambiante, à cette

température ou juste au-dessous, et contenant des particules d'une substance qui, durant le processus d'échange de chaleur, subit un changement de phase;

3° Un procédé pour revaporiser un gaz liquéfié, en particulier le méthane ou le gaz naturel, par échange de chaleur avec un véhicule de froid qui est ainsi refroidi, ce véhicule de froid étant caractérisé par un liquide porteur ne se solidifiant pas durant le processus d'échange de chaleur et ayant un point d'ébullition au-dessus de la température ambiante, à cette température ou juste au-dessous, et contenant des particules d'une substance qui, durant le processus d'échange de chaleur subit un changement de phase;

4° Un procédé conforme à l'un quelconque des paragraphes précédents et présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. La substance des particules est d'une nature telle que, durant le processus d'échange de chaleur, elle fonde ou se solidifie entièrement ou partiellement, cette substance ayant un point d'ébullition au-dessus de la température ambiante, à cette température ou juste au-dessous;

b. La substance des particules est l'eau;

c. La substance des particules est de l'eau contenant un agent abaissant le point de congélation;

d. La substance des particules est de l'eau mélangée d'ammoniac;

e. La substance des particules est l'eau mélangée avec au moins un alcool;

f. La substance des particules consiste en eau mélangée avec au moins un glycol;

g. Les particules sont dispersées dans le liquide porteur;

h. Le véhicule de froid est une émulsion stable des particules dispersées dans le liquide porteur, les particules dispersées, après solidification des particules par refroidissement, restant en suspension;

i. Les particules contiennent, de plus, une matière solide capable d'adsorber ou d'absorber le liquide des particules;

j. La matière solide capable d'adsorber ou d'absorber le liquide des particules est le gel de silice;

k. Le véhicule de froid est une suspension stable;

l. La substance des particules est d'une nature telle que, durant le processus d'échange de chaleur, elle présente une ou plusieurs transitions entre les phases solide, liquide ou vapeur;

m. La substance des particules contient une matière pour abaisser la température de la transition de phase;

n. La substance des particules consiste en anhydride carbonique;

o. La substance des particules consiste en ammoniac;

- p.* Les particules sont dispersées dans le liquide porteur;
- q.* Durant le refroidissement du gaz à liquéfier et l'échauffement correspondant du véhicule de froid, l'anhydride carbonique passe à l'état de vapeur;
- r.* L'anhydride carbonique à l'état de vapeur est déchargé à l'atmosphère;
- s.* L'anhydride carbonique à l'état de vapeur est fixé de manière à former un composé pouvant être facilement décomposé;
- t.* L'anhydride carbonique fixé est conservé ou est transporté au point de consommation de manière qu'après libération il puisse être utilisé de nouveau dans le véhicule de froid;
- u.* Durant le refroidissement du gaz à liquéfier et l'échauffement correspondant du véhicule de froid, l'ammoniac passe à l'état de vapeur;
- v.* L'ammoniac à l'état de vapeur est fixé de manière à former un composé pouvant être facilement décomposé;
- w.* L'ammoniac à l'état de vapeur est dissous dans l'eau;
- x.* L'ammoniac fixé est conservé ou est transporté au point de consommation de manière qu'après libération il puisse être utilisé de nouveau dans le véhicule de froid;
- y.* Durant la revaporisation du gaz liquéfié, le liquide porteur du véhicule de froid est refroidi par échange de chaleur avec le gaz liquéfié, et ensuite la substance qui doit former les particules est introduite à l'état de vapeur dans le liquide porteur, de façon que cette substance passe de la phase vapeur à la phase liquide ou à la phase solide, et qu'il se forme ainsi une émulsion ou une suspension;
- z.* Le liquide porteur du véhicule de froid consiste en isopentane;
- aa.* Le liquide porteur du véhicule de froid consiste en 38 % d'isopentane et 12 % de *n*-pentane;
- ab.* Le liquide porteur du véhicule de froid consiste en 35 % d'isopentane et 15 % d'isohexane;
- ac.* Le liquide porteur du véhicule de froid contient un agent abaissant le point de congélation;
- ad.* Le véhicule de froid, après échauffement comme spécifié au temps *f* du paragraphe 1° est introduit dans un réservoir et est ainsi transporté au point de consommation;
- ae.* Le véhicule de froid, après refroidissement comme spécifié au temps *c* du paragraphe 1°, est

- transporté du point de consommation au point de production dans le même réservoir qui a servi à transporter le gaz liquéfié du point de production au point de consommation;
- af.* La dispersion est formée en refroidissant le liquide porteur par échange de chaleur avec le gaz liquéfié qui est revaporisé et en ajoutant cette substance au liquide porteur refroidi;
- ag.* La substance est ajoutée au liquide porteur au moment où le liquide porteur a été refroidi à une température égale ou inférieure à la température à laquelle la substance peut, dans les conditions existantes passer à l'état liquide;
- ah.* La substance est ajoutée au liquide porteur au moment où le liquide porteur a été refroidi à une température égale ou inférieure à la température à laquelle la substance peut, dans les conditions existantes, passer à l'état solide;
- ai.* La substance, avant addition au liquide porteur, a été refroidie;
- aj.* Durant le refroidissement du gaz pour liquéfaction par passage du gaz à liquéfier en échange de chaleur avec le véhicule de froid refroidi, la substance des particules dispersées dans le liquide porteur est séparée du liquide porteur dès que cette substance n'est plus à l'état solide;
- ak.* Certaines au moins des particules de la substance subissant un changement de phase durant le processus d'échange de chaleur sont enfermées chacune dans une paroi;
- al.* La paroi est en métal, par exemple en aluminium;
- am.* La paroi est formée d'un polymère, par exemple un polyéthylène haute pression;
- an.* La paroi formant enveloppe a la forme d'une capsule;
- ao.* Durant le processus d'échange de chaleur entre le véhicule de froid et le gaz, par exemple le gaz naturel ou le méthane, le liquide porteur circule entre le gaz et les particules enfermées dans les parois;
- ap.* Les capsules sont en suspension dans le liquide porteur.

Société dite :
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ N. V.

Par procuration :
P. REGIMBEAU, J. CORRE & Y. PAILLET

THIS PAGE BLANK (USPTO)